

05. 2. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 5月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-131828  
[ST. 10/C]: [JP2003-131828]

REC'D 27 FEB 2004

WIPO

PCT

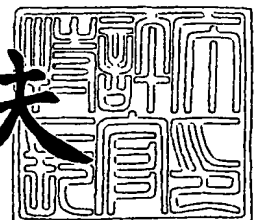
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社資生堂

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SS1744  
【提出日】 平成15年 5月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09B 67/02  
A61K 7/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資  
生堂 リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 秦 英夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資  
生堂 リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 勝山 智祐

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001959

【氏名又は名称】 株式会社 資生堂

## 【代理人】

【識別番号】 100092901

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 祐司

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015576

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800935

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 染料複合体及びこれを含有する水性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とが複合化していることを特徴とする染料複合化粘土鉱物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の染料複合化粘土鉱物において、水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしていることを特徴とする染料複合化粘土鉱物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の染料複合化粘土鉱物において、水溶性染料が酸性染料であることを特徴とする染料複合化粘土鉱物。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の染料複合化粘土鉱物において、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする染料複合化粘土鉱物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の染料複合化粘土鉱物からなる水性着色剤。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の染料複合化粘土鉱物を配合したことを特徴とする水性組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の染料複合化粘土鉱物を配合したことを特徴とする水性化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、染料複合体ならびにこれを配合した組成物に関し、特に染料複合体の耐塩素性の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】

水膨潤性粘土鉱物は、種々の有機化合物と複合体を形成することが知られている。すなわち、水膨潤性の粘土鉱物は、板状の結晶が積み重なり層間にカチオンや水分子を有した構造をしているため、層間のカチオン又は水分子との交換によ

って他の分子を包摂（インターカレート）し、容易に複合体とすることができる。このように、水膨潤性粘土鉱物は、種々の機能性分子との複合体を形成することによって、様々な機能を付与することが可能となる。

一方、酸性染料や塩基性染料等の水溶性染料は鮮明な発色性から、化粧料を初め、各種着色用途に使用されているが、水中での耐塩素性などの外的要因に弱いものが多い。

色素と水膨潤性粘土鉱物との複合体としては、例えば、特許文献 1 には、キトサンと膨潤性スメクタイトの複合体に色素を吸着させることにより分散性が良好な顔料が得られることが報告されている。また、特許文献 2 には、色素と、環状糖構造を持たない直鎖状ポリカチオンと、層状粘土鉱物との複合体が、耐光性や耐溶出性等に優れることが報告されている。

#### 【0 0 0 3】

##### 【特許文献 1】

特開平 3 - 1 3 9 5 6 9 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 1 1 - 1 1 6 8 3 7 号公報

#### 【0 0 0 4】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、キトサンを溶解して利用するためには酸性 pH の溶媒を使用する必要があり、使用可能な色素が制限される。また、特許文献 2 で用いているポリカチオンもポリエチレンイミン等の 1 級アミノ基を有するアミンタイプのものであり、やはり pH の影響を受けると考えられる。また、何れの場合でも、顔料中の色素含有量が十分でなかったり、着色力を十分に発揮させるために細かく粉碎する必要があるなどの問題があった。さらに、これら顔料は、水中での分散性の問題があり、酸性染料の代替品として使用することは困難であった。

本発明は、上記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、水中での着色性、透明性、耐塩素性に優れる水系着色剤ならびにこれを配合した着色水系組成物を提供することにある。

#### 【0 0 0 5】

**【課題を解決するための手段】**

前記目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を行った結果、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と水溶性染料とを複合化させた染料複合化粘土鉱物が、水中における着色性、透明性、耐塩素性に優れ、水系の着色剤として非常に有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第一の主題は、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とが複合化していることを特徴とする染料複合化粘土鉱物である。

本発明の染料複合化粘土鉱物において、水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしていることが好適である。

**【0006】**

また、本発明において、水溶性染料が酸性染料であることが好適である。

また、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。

また、本発明にかかる水性着色剤は、前記染料複合化粘土鉱物からなる。

また、本発明にかかる水性組成物は、前記染料複合化粘土鉱物を配合したことを特徴とする。

また、本発明にかかる水性化粧料は、前記染料複合化粘土鉱物を配合したことを特徴とする。

**【0007】****【発明の実施の形態】**

本発明の染料複合化粘土鉱物は、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と酸性染料等の水溶性染料とを複合化したものであり、特に水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしていることが好適である。

水膨潤性粘土鉱物は一般的にマイナスの表面電荷を有している。また、酸性染料も $\text{SO}_3^-$ 基等のアニオン性基を有している。このため、通常は両者を水中で混合するだけでは、酸性染料は水膨潤性粘土鉱物の層間にインターカレートすることは困難であり、粘土鉱物表面に酸性染料が吸着したとしても、洗浄等により

容易に脱着してしまう。

#### 【0008】

しかしながら、水膨潤性粘土鉱物の層間に非イオン性親水性高分子をインターカレートすることにより、酸性染料も層間に容易にインターカレートすることができる。これは、非イオン性親水性高分子により水膨潤性粘土鉱物の層間の親水性が強くなり、酸性染料が共吸着するためであると考えられる。インターカレートした酸性染料は、洗浄によっても容易に脱着しない。

なお、本発明においては、酸性染料以外の水溶性染料、例えば塩基性染料等も用いることができる。

#### 【0009】

本発明で用いる非イオン性親水性高分子としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体等の合成高分子；セルロース及びその誘導体、デンプン及びその誘導体等の多糖類などが挙げられる。このうち、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールが好適に用いられる。

#### 【0010】

これら非イオン性親水性高分子の分子量は種々のものがあり、本発明においては、水溶性染料を粘土鉱物中に十分包持し得るものであれば、分子量は特に限定されない。しかしながら、水膨潤性粘土鉱物層間にインターカレートする際に、用いる非イオン性親水性高分子の分子量が大きい場合には、水膨潤性粘土鉱物が凝集しやすくなる傾向にあると考えられるため、好ましくは平均分子量100万以下、さらには、平均分子量10万以下のものが好適である。

非イオン性親水性高分子を水膨潤性粘土鉱物にインターカレートさせる際には、通常は、適当な濃度の水溶液として使用する。

#### 【0011】

本発明において使用できる水溶性染料としては、非イオン性親水性高分子と共吸着して層間に包摂できるものであれば、いずれも使用することができる。具体的な例としては、酸性染料である赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104-1号、

赤色105-1号、赤色106号、黄色4号、黄色5号、緑色3号、青色1号、青色2号、赤色227号、赤色230-1号、橙色205号、黄色202-1号、黄色203号、緑色204号、青色205号、褐色201号、赤色401号、赤色504号、橙色402号、黄色403-1号、黄色406号、黄色407号、緑色401号。紫色401号、黒色401号などが挙げられる。また、カルミン酸、ラツカイン酸など天然の酸性染料なども用いることができる。また、塩基性染料として、ローダミンB、メチレンブルー、マゼンダ、オーラミン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、ビスマルクブラウン、モーヴェイン等が挙げられる。

水溶性染料を水膨潤性粘土鉱物にインターカレートさせる際には、通常は、適当な濃度の水溶液として使用する。

#### 【0012】

本発明で用いられる水膨潤性粘土鉱物としては、特に限定されるものではないが、具体的な例としては、スメクタイト属の層状ケイ酸塩鉱物が挙げられ、たとえばモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどであり、これらは天然または合成品のいずれであっても良い。市販品では、クニピア、スメクトン（クニミネ工業）、ビーガム（バンダービルト社）、ラポナイト（ラポルテ社）、フッ素四珪素雲母などが挙げられる。本発明の実施にあたっては、これらのスメクタイト属の層状ケイ酸塩の内から、1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

#### 【0013】

水膨潤性粘土鉱物は、その一次粒子径が1ミクロン以下であることが好ましく、より好ましくは0.5ミクロン以下であることが望ましい。

非イオン性親水性高分子や染料をインターカレートする場合には、粘土鉱物をゲル化しない程度の濃度で、水中に分散させた分散液の状態で使用する。

#### 【0014】

染料複合化粘土鉱物の調製は、水膨潤性粘土鉱物と、非イオン性親水性高分子と、酸性染料とを、水中で接触させることにより行うことができる。例えば、水膨潤性粘土鉱物を、ゲル化しない程度の濃度（例えば、1～5質量%）で水に十分に分散させ、水懸濁液を調製する。これに、非イオン性親水性高分子水溶液を

混合後、染料水溶液をさらに混合する。得られた混合液を、必要に応じて固液分離（遠心分離等）、水洗、乾燥、粉碎して、染料複合化粘土鉱物の粉末を得ることができる。染料を非イオン性親水性高分子より先に添加したり、非イオン性親水性高分子と染料とを予め混合した水溶液を水膨潤性粘土鉱物水懸濁液に添加することもできるが、好ましくは、非イオン性親水性高分子を先に添加して十分にインターカレートさせてから、染料を添加する。また、水膨潤性粘土鉱物に非イオン性親水性高分子をインターカレートさせたものを一旦粉末化し、これを水中に再分散した分散液に染料を混合することもできる。

非イオン性親水性高分子、染料を水膨潤性粘土鉱物と混合する際の条件は、用いる原料等により適宜決定すればよいが、通常は室温で1～24時間攪拌である。

#### 【0015】

本発明で得られる染料複合化粘土鉱物は、水溶性染料のような水系着色剤として用いることができる。本発明にかかる染料複合化粘土鉱物を水中に添加すると、膨潤して高分散し、透明性の高い着色水溶液状とすることができるので、通常の水溶性染料と同様な用途に使用することができる。しかも、本発明の染料複合化粘土鉱物は、耐塩素性に非常に優れている。

酸性染料は、塩素や光による退色の問題があり、例えば、褐色201号のような酸性染料は、耐塩素性が極めて悪く、水道水に添加しただけで退色してしまう。その他の酸性染料も、塩素や光による影響がある。

本発明の酸性染料複合化粘土鉱物は、耐塩素性に優れ、また、発色性、透明性も非常に高いので、水系着色剤として非常に有用である。また、耐光性の改善も期待できる。

#### 【0016】

本発明の染料複合化粘土鉱物を配合した着色水系組成物としては、例えば可溶化系、乳化系、分散系等の水相を有する化粧料が挙げられる。具体的には、スキンローション、拭き取り化粧水、乳液、クリーム、サンスクリーン等のスキンケア化粧料、ファンデーション、ルージュ、チーク等のメイクアップ化粧料などが例示できる。また、化粧料以外でも、水相の着色剤として特に限定されることな



く用いることができ、例えば、芳香組成物、保冷剤、玩具、雑貨用品、展示用組成物などが挙げられる。また、公園やテーマパーク等の人工河川、人工池等の着色にも効果的であると考えられる。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下に具体例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、配合量は特に指定のない限り、質量%で示す。

##### 実施例 1

ラポナイト X L G (ラポルテ社製、CEC:66mequiv/100g) (La) 4 g を水 250 g に添加し、水中に十分に分散させ、クレイ水分散液を得た。17% PVP 水溶液 90 g を前記クレイ水分散液に添加し、室温で 1 日攪拌混合した。この混合液 50 g を分取し、対 CEC 比で 1 当量のブリリアントブルー F C F (BB) を含む BB 水溶液 90 g を添加し、室温で 1 日攪拌混合を行った。その後、遠心分離 (18000rpm × 1.5h) して、BB 包摂粘土鉱物 (BB/PVP/LA-1) の粉末を得た。得られた BB/PVP/LA-1 は、青色を呈していた。

#### 【0018】

##### 実施例 2

ラポナイト X L G (ラポルテ社製、CEC:66mequiv/100g) (La) 4 g を水 250 g に添加し、水中に十分に分散させ、クレイ水分散液を得た。17% PVP 水溶液 90 g を前記クレイ水分散液に添加し、室温で 1 日攪拌混合した。この混合液 50 g を分取し、対 CEC 比で 1 当量のレゾルシンブラウン (RB) を含む RB 水溶液 90 g を添加し、室温で 1 日攪拌混合を行った。その後、遠心分離 (12000rpm × 0.5h) して一旦沈殿を除去した後、さらに遠心分離 (18000rpm × 1.5h) を行い、RB 包摂粘土鉱物 (RB/PVP/LA-1) の粉末を得た。得られた RB/PVP/LA-1 は、青色を呈していた。

#### 【0019】

##### 耐塩素性

本発明の染料複合化粘土鉱物の水分散液について、耐塩素性を調べた。

(試験方法)

遊離塩素濃度 0 ppm の水に酸性染料 RB をそれぞれ 0.4 ppm の濃度で添加、溶解した水溶液を RB コントロールとした。コントロールと外観上が同程度の色味になるように、遊離塩素濃度 0 ppm の水に実施例 2 の染料複合化粘土鉱物の粉末を添加、溶解して試料溶液をそれぞれ調製した。

コントロールならびに試料溶液に、遊離塩素濃度が x ppm となるように塩酸を添加し、塩酸添加前後で Lab 値をそれぞれ測定した（測定機器：Gretag Macbeth Color-Eye 7000A）。測定値から塩素濃度 x ppm 添加系について、塩素 0 ppm の場合に対する色差  $\Delta E_{X-0}$  を算出した。色差  $\Delta E_{X-0}$  が小さい程、耐塩素性が高いことを示す。

結果を表 1 に示す。

【0020】

【表 1】

添加染料	Cl(ppm)	L	a	b	$\Delta E_{X-0}$
RB0.4ppm	0	99.176	-0.163	4.082	—
	0.5	99.992	-0.027	0.148	4.020
	1	100.041	-0.012	0.154	4.025
RB/PVP/La-1	0	99.128	-0.076	4.01	—
	0.5	99.567	0.031	1.428	2.621
	1	99.762	0.032	0.431	3.636

【0021】

表 1 から明らかなように、酸性染料 RB 単独の水溶液に比べて、本発明の染料複合化粘土鉱物（RB/PVP/LA-1）の水溶液の方が、 $\Delta E_{X-0}$  値が小さく、耐塩素性に優れていることが理解される。

また、その L 値から解るように、本発明の酸性染料複合化粘土鉱物の水溶液は、各コントロールと同様にほぼ 100% であり、透明性が非常に高いものであった。また、発色も非常に良好であった。

【0022】

配合例 1 化粧水

(1) イオン交換水

残余

(2) エタノール

10

(3) ジプロピレングリコール	10
(4) PEG1500	5
(5) POE(20)オレイルアルコールエーテル	0.5
(6) メチルセルロース	0.3
(7) 防腐剤	0.2
(8) キレート剤	0.01
(9) 香料	適量
(10) BB/PVP/La-1	0.01

## 【0023】

(製法)

3、4、6、8を1の一部に分散させた後、これに、2に溶解させた5、7、9を添加した。10を1の残余に分散させて、透明になるまで攪拌して得られた着色液を前記混合液に添加して調色後、ろ過して化粧水を得た。

## 【0024】

配合例2 乳液

油分

ジメチコン	5
シクロメチコン	5
流動パラフィン	5

保湿剤

グリセリン	4
1,3-ブチレングリコール	5

高分子

カルボキシビニルポリマー	0.1
アクリル酸・メタクリル酸アクリル共重合体	0.1

中和剤

水酸化カリウム	適量
---------	----

着色剤

クマリン/PVP/La	0.01
-------------	------

防腐剤	適量
酸化防止剤	適量
香料	適量
イオン交換水	残余

**【0025】****(製法)**

イオン交換水の一部に保湿剤部と防腐剤を加熱溶解したものと高分子部を加えて室温で溶解する。これに中和剤を加えたものを水相部とする。これに室温で均一混合した油分、酸化防止剤、香料を添加して、ホモミキサーを用いて乳化する。その後、あらかじめイオン交換水残部にターラジン/PDDA/Laを分散させることにより得られた、透明な着色水を乳化物に添加し、攪拌混合することで調色を行い、その後、脱気、ろ過を行い乳液を得た。

**【0026】****【発明の効果】**

本発明によれば、水膨潤性粘土鉱物に非イオン性親水性高分子と水溶性染料とを複合化した染料複合化粘土鉱物が得られ、該染料複合化粘土鉱物は、着色性、透明性、耐塩素性等に優れ、水系組成物の着色剤として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 着色性や耐塩素性に優れる染料複合体ならびにこれを配合した着色水系組成物を提供する。

【解決手段】 水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とを複合化した染料複合化粘土鉱物。水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしていることが好適である。水溶性染料としては酸性染料等が好適に用いられる。該染料複合化粘土鉱物は着色性、透明性、耐塩素性に優れ、水性着色剤として化粧料等に有用である。

【選択図】 なし

特願 2003-131828

出願人履歴情報

識別番号

[000001959]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区銀座7丁目5番5号

氏 名

株式会社資生堂